

Über die Beurteilung des Gütegrades von Mischungen bei beliebigen Verteilungsgesetzen für die Korngewichte der einzelnen Mischungskomponenten

Stange, Kurt

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 5, 1953,
S. 164-186



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über die Beurteilung des Gütegrades von Mischungen bei beliebigen Verteilungsgesetzen für die Korngewichte der einzelnen Mischungskomponenten

Von Kurt Stange

Mit 13 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn H. Schlichting

Summary: Two granular materials (P) and (Q) are mixed. The distribution functions of particle weight are supposed to be known for both components (P) and (Q). To judge the efficiency of the mixing process a statistical theory is developed to calculate the variations of the mixture's composition when samples are taken at random from the container. It is important to distinguish the notions of "volume frequency", "weight frequency", and "particle frequency" of the different components within the mixture. Single particles are supposed to obey statistical laws. The results which are strictly valid only for samples with equal numbers of particles are shown to be approximately valid for samples of equal weight (or volume), too. -- The theory is generalised for mixtures consisting of three or more components.

1. Einführung

In der chemischen Technik tritt an verschiedenen Stellen die Frage auf, wie man eine Mischung von zwei oder mehr „körnigen“ Stoffen (P), (Q), ... hinsichtlich ihrer Gleichmäßigkeit beurteilen soll. Diese Frage spielt u. a. eine Rolle, wenn es sich darum handelt, die Wirkungsweise von Mischvorrichtungen oder den Einfluß der Mischdauer auf die Gleichmäßigkeit einer Mischung zu untersuchen. Oder man stellt die Frage, wie weit man die Mischungskomponenten zerkleinern muß, damit bei „guter Mischung“ die Proben bestimmter Größe (innerhalb ganz bestimmter festgelegter zulässiger Abweichungen) als homogen betrachtet werden können.

Zur Beurteilung wählt man eine oder mehrere Proben aus, bestimmt die relativen Gewichts- oder Volumenanteile X , Y , ... der einzelnen Komponenten (P), (Q), ... in der Probe und vergleicht sie mit den bekannten Sollwerten P , Q , ... für die Gesamtmischung. Um nun beurteilen zu können, ob die Unterschiede $|X - P|$, $|Y - Q|$, ... zwischen den Probewerten X , Y und den Sollwerten P , Q , ... „zufälliger“ oder „wesentlicher“ Art sind, bedarf es der Festlegung von „Zufallsbereichen“ für die genannten Abweichungen. Mit dieser Frage beschäftigen sich eine Reihe von Arbeiten, in denen aber — soweit dem Verfasser bekannt ist — stets von der Hypothese gleicher Teilchengröße für alle Komponenten Gebrauch gemacht wird¹⁾.

Eine erste Verallgemeinerung ist dadurch möglich, daß man zwar für die Korngrößen λ_P und λ_Q oder für die Korngewichte γ_P und γ_Q der Teilchen verschiedener Komponenten (P) und (Q) unterschiedliche Werte zuläßt, aber die

¹⁾ Einen davon abweichenden Ansatz spezieller Art findet man bei Baule [1], S. 452. Weiteres Schrifttum ist am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

Voraussetzung beibehält, daß z. B. das mittlere Gewicht γ der Teilchen jeder Komponente groß gegen die entsprechende Standardabweichung σ der Einzelgewichte γ ist. In dem Falle steigen sowohl die Summenlinien für die Gewichtsanteile F als auch für die relativen Teilchenzahlen F in einer verhältnismäßig „schmalen Umgebung“ von γ , im Bereich $\gamma_{\min} \leq \gamma \leq \gamma_{\max}$, vom Ausgangs-

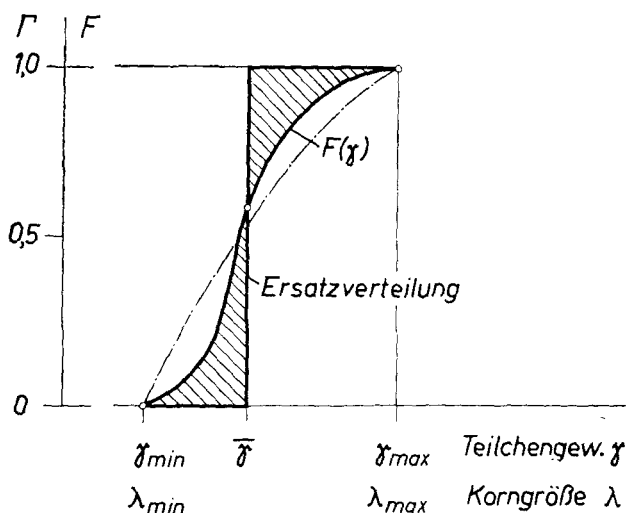


Abb. 1. Summenfunktionen, bei welchen die Streuung σ^2 der Teilchengewichte γ vernachlässigt werden darf. Die Verteilung der Gewichte wird allein durch den Mittelwert $\bar{\gamma}$, d. h. durch die „Sprungfunktion“ bei $\gamma = \bar{\gamma}$, gekennzeichnet

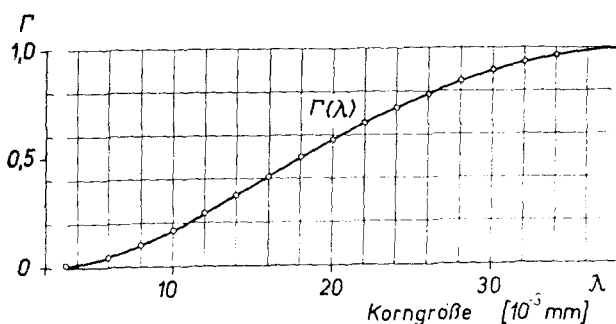


Abb. 2. Summenfunktion $\Gamma(\lambda)$ [für die Gewichtsprozent mit der Korngröße $\leq \lambda$], bei welcher die Streuung σ^2 der Teilchengewichte γ bzw. der Korngröße λ berücksichtigt werden muß

wert 0 auf den Endwert 1 an, wie es Abb. 1 zeigt. Jede Mischungskomponente läßt sich dann unter Vernachlässigung der Standardabweichung σ allein durch das mittlere Teilchengewicht γ (oder das entsprechende mittlere Teilchenvolumen ε) kennzeichnen [4]. Nun gibt es aber Verteilungen, bei denen die Forderung $\gamma \gg \sigma$ auch nicht angenähert zutrifft. Das wird immer dann eintreten, wenn die Teilchengröße in weitem Bereich schwankt, wie es bei Staub, Mehl, Pulver und ähnlichen fein zerkleinerten Stoffen der Fall ist. Abb. 2

zeigt als Beispiel eine solche Summenlinie für Gewichtsprozent F über der Teilchengröße λ . Die Verteilungsdichte (die Ableitung der Summenlinie) ist in grober Näherung konstant über einen weiten Bereich, der sich nahezu von 10 bis $30 \cdot 10^{-3}$ mm erstreckt. In solchen Fällen ist die Vernachlässigung von σ nicht mehr erlaubt. Die früheren Betrachtungen [4] sollen deshalb so verallgemeinert werden, daß sie für beliebige Gestalt der Verteilungsfunktionen brauchbar werden. Darüber hinaus erlauben die jetzt gefundenen Ergebnisse, den Gültigkeitsbereich der früheren Näherung $\sigma \ll \gamma$ abzuschätzen.

2. Die Entstehung der Zufallsmischung

Für jeden Bestandteil (P) , (Q) , ... der Mischung sei die Summenfunktion $F(\gamma)$ der relativen Teilchenzahl über dem Teilchengewicht γ bekannt. Der Funktionswert $F(\gamma_0) = 0,2$ bedeutet, daß $10^2 F(\gamma_0) = 20\%$ aller Teilchen ein „Elementargewicht“ $\gamma \leq \gamma_0$ besitzen. Für diese Verteilungsfunktionen berechnen wir die Mittelwerte

$$\gamma = \int_{\gamma=0}^{\infty} \gamma dF(\gamma) = \int_{F=0}^1 \gamma(F) dF \quad (2.1)$$

und die Streuungen

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{\gamma=0}^{\infty} [\gamma - \gamma]^2 dF(\gamma) \\ &= \int_{F=0}^1 [\gamma(F) - \gamma]^2 dF. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die für die verschiedenen Komponenten (P) , (Q) , ... geltenden Werte unterscheiden wir durch den entsprechenden Index, also $\bar{\gamma}_P$, σ_P^2 usw.

Die Entstehung einer Zufallsmischung von zwei Stoffen (P) und (Q) denken wir uns nach Abb. 3 folgendermaßen: Je ein Behälter ist mit Teilchen (P) und (Q) gefüllt, und zwar sind die einzelnen Elementargewichte γ_P bzw. γ_Q gerade so häufig darin vertreten, wie es den zugeordneten Verteilungsfunktionen $F_P(\gamma_P)$ bzw. $F_Q(\gamma_Q)$ entspricht. Ein dritter Behälter, in dem die Mischung entstehen soll, ist leer. Jetzt lassen wir einen Zufallsvorgang (Würfelspiel, Roulette oder dgl.) ablaufen, bei dem zwei Ereignisse (P) und (Q) mit den

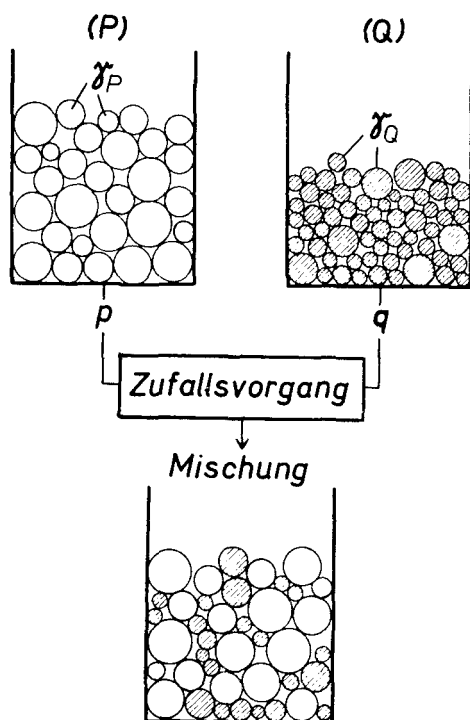


Abb. 3. Zur Entstehung einer Zufallsmischung

Wahrscheinlichkeiten p und q sich einstellen. Jedesmal, wenn das Ergebnis (P) eintritt, legen wir ein Teilchen γ_P in das dritte Gefäß; entsprechend verfahren wir mit γ_Q , wenn der Zufallsvorgang das Ergebnis (Q) liefert.

Auf diese Weise entsteht in dem dritten Gefäß eine „Zufallsmischung“ der Stoffe (P) und (Q) mit den „Teilchenhäufigkeiten“ p und q .

3. Die relativen Gewichtsanteile P und Q in der Mischung oder die „Gewichtshäufigkeiten“ ($P; Q$)

Bei der praktischen Verwendung einer solchen Mischung ist weniger die Anzahl N der in ihr enthaltenen Teilchen von Belang, als vielmehr die relativen Gewichtsanteile P und Q der Bestandteile. Bezeichnen wir mit G das Gesamtgewicht, mit G_P und G_Q die Gewichte der Anteile (P) und (Q) in der Mischung, so ist

$$P = \frac{G_P}{G}, \quad Q = \frac{G_Q}{G} \quad \text{und} \quad P + Q = 1. \quad (3.1)$$

Ist der Zufallsvorgang N -mal abgelaufen, wobei wir uns unter N eine „sehr große“ Zahl vorstellen, so besteht die Mischung aus N Teilchen, von denen „im Idealfalle“

$$N_P = Np \quad \text{zu } (P) \quad \text{und} \quad N_Q = Nq \quad \text{zu } (Q) \quad (3.2)$$

gehören. Die N_P Teilchen (P) verteilen sich bei großer Versuchszahl „im Idealfalle“ nach der Funktion $F_P(\gamma_P)$ auf die einzelnen Elementargewichte γ_P und besitzen deshalb das Gesamtgewicht

$$G_P = \int_0^{\infty} N_P \gamma_P dF(\gamma_P) = N_P \gamma_P. \quad (3.3)$$

Für die N_Q Teilchen (Q) gilt entsprechend

$$G_Q = \int_0^{\infty} N_Q \gamma_Q dF(\gamma_Q) = N_Q \gamma_Q. \quad (3.4)$$

Infolgedessen wird der Gewichtsanteil P der Komponente (P) den „Sollwert“

$$P = \frac{N_P \gamma_P}{N_P \gamma_P + N_Q \gamma_Q}$$

besitzen. Bei Einführung der vorhin genannten Teilchenhäufigkeiten ($p; q$) und des mittleren Elementargewichts γ der Mischung durch

$$\gamma = \frac{N_P \gamma_P + N_Q \gamma_Q}{N} = p \gamma_P + q \gamma_Q \quad (3.5)$$

erhält man schließlich

$$P = \frac{\gamma_P}{\gamma} p \quad \text{und} \quad Q = \frac{\gamma_Q}{\gamma} q. \quad (3.6)$$

Durch diese Gleichungen werden die Gewichtsanteile oder die „Gewichtshäufigkeiten“ ($P; Q$) mit den „Teilchenhäufigkeiten“ ($p; q$) verknüpft.

Will man umgekehrt eine Mischung mit den Gewichtsanteilen $(P; Q)$ herstellen, so hat man die Teilchenhäufigkeiten

$$p = \frac{P/\gamma_P}{P/\gamma_P + Q/\gamma_Q} \quad \text{und} \quad q = \frac{Q/\gamma_Q}{P/\gamma_P + Q/\gamma_Q} \quad (3.7)$$

zu wählen. Dabei ist

$$\frac{P}{\gamma_P} + \frac{Q}{\gamma_Q} = \frac{1}{\gamma}. \quad (3.8)$$

4. Proben $S(n)$ mit n Teilchen. Die Schwankung ihrer Zusammensetzung

Die durch (3. 6) gegebenen Ausdrücke P und Q sind die bei sehr großen Versuchszahlen N zu erwartenden Mittelwerte oder „Erwartungswerte“ für die Gewichtsanteile der Gesamtmischung.

Entnimmt man jedoch der so entstandenen Mischung nur eine Stichprobe $S(n)$, die aus n Teilchen besteht, wobei n erheblich kleiner als N sein soll, so werden in dieser Probe weder die Teilchenzahlen n_x und n_y noch die Mittelwerte γ_x und γ_y der Elementargewichte mit ihren jeweiligen Erwartungswerten np und nq bzw. γ_P und γ_Q aus der Grundgesamtheit übereinstimmen, sondern innerhalb gewisser Grenzen davon abweichen. Berechnen wir also die Gewichtsanteile der Probe durch

$$X = \frac{n_x \gamma_x}{n_x \gamma_x + n_y \gamma_y} \quad \text{und} \quad Y = \frac{n_y \gamma_y}{n_x \gamma_x + n_y \gamma_y}, \quad (4.1)$$

so werden X und Y Zufallsschwankungen unterliegen, die wesentlich von der Teilchenzahl n der Probe und von den Ausgangsverteilungen $F_P(\gamma_P)$ und $F_Q(\gamma_Q)$ der Elementargewichte γ_P und γ_Q abhängen. Diese Schwankungen sollen im folgenden berechnet werden.

Die dabei zu lösende Aufgabe der mathematischen Statistik lautet folgendermaßen: Bekannt ist bei festem n die Verteilungsfunktion für die Teilchenzahlen $(n_x; n_y)$, nämlich die Binomialverteilung. Mit den Ausgangsverteilungen $F_P(\gamma_P)$ bzw. $F_Q(\gamma_Q)$ ist auch die Verteilung der Mittelwerte γ_x bzw. γ_y für Teilproben gegeben, die aus n_x bzw. n_y Teilchen (P) bzw. (Q) bestehen. Gesucht werden die Verteilungsfunktionen für die Gewichtsanteile X und Y der Gleichung (4. 1).

Diese Aufgabe in voller Allgemeinheit zu lösen, ist zwar nicht unmöglich — die mathematische Statistik stellt alle erforderlichen Hilfsmittel bereit — aber die Lösung wäre so unhandlich und undurchsichtig, daß sie wohl praktisch kaum verwendbar wäre. Für die uns praktisch interessierenden Fragen brauchen wir die eben skizzenhaft angedeutete strenge Rechnung aber gar nicht durchzuführen, wenn wir uns damit begnügen, die Verteilung „kleiner Schwankungen“ ΔX und ΔY zu untersuchen. Wir setzen also voraus, daß auch die Teilchenzahl n der Probe noch „genügend groß“ ist und leiten unter dieser einschränkenden Bedingung eine „Näherung erster Ordnung“ her.

Der eben genannten Bedingung geben wir vorläufig die Form

$$n_x \approx np > 10^2 \quad \text{und} \quad n_y \approx nq > 10^2; \quad (4.2)$$

dann ist wegen $p + q = 1$ auch noch

$$\sqrt[n]{n p q} > 7. \quad (4.3)$$

Es stellt sich bei der praktischen Verwendung der Formeln heraus, daß wir diese Bedingungen noch weit besser einhalten, so daß sie gar keine Einschränkung bedeuten.

5. Die Näherung erster Ordnung

Die Wahrscheinlichkeit $dW(n_x | n)$, daß von n Teilchen genau n_x die Eigenschaft (P) haben, ist

$$dW(n_x | n) = \frac{n!}{n_x! n_y!} p^{n_x} q^{n_y}. \quad (5.1)$$

Betrachten wir an Stelle der Teilchenzahl n_x die mit Hilfe der Standardabweichung $\sqrt{n p q}$ der Binomialverteilung dimensionslos gemachte Veränderliche

$$\xi = \frac{n_x - n p}{\sqrt{n p q}} = \frac{x - p}{\sqrt{\frac{p q}{n}}}, \quad (5.2)$$

so ist ξ für genügend große Wiederholungszahlen n (nahezu) normal verteilt mit dem Mittelwert $m_\xi = 0$ und der Streuung $\sigma_\xi^2 = 1$. Entsprechend besitzt auch die Veränderliche

$$\eta = \frac{n_y - n q}{\sqrt{n p q}} = \frac{y - q}{\sqrt{\frac{p q}{n}}} \quad (5.3)$$

den Mittelwert $m_\eta = 0$ und die Streuung $\sigma_\eta^2 = 1$. Stets ist wegen $n_x + n_y = n$ und $p + q = 1$ auch

$$\xi + \eta = 0. \quad (5.4)$$

Die Veränderlichen ξ und η sind also nicht unabhängig voneinander.

Greifen wir nun aus der Menge aller möglichen Stichproben diejenigen mit der festen Teilchenzahl $n = \text{konst}$ für beide Anteile (P) und (Q) heraus. Aus dieser Menge von Proben $S(n)$ sondern wir weiter diejenigen ab, die hinsichtlich des ersten Bestandteils (P) die feste Teilchenzahl $n_x = \text{konst}$ besitzen. Dann gewinnen wir die bedingte Wahrscheinlichkeit $dW(\gamma_x | n_x)$ für das Auftreten des Mittelwertes γ_x , wenn aus der Grundgesamtheit (P), nämlich dem Behälter 1, gerade n_x Teilchen entnommen werden folgendermaßen. Für diese Proben $S(n_x | n)$ sind die Mittelwerte γ_x (nahezu) normal verteilt mit dem Mittelwert γ_P und der Streuung $\sigma^2(\gamma_x) = \sigma_P^2 / n_x$. Infolgedessen genügt die dimensionslose Veränderliche

$$u = \frac{\gamma_x - \gamma_P}{\sigma_P / \sqrt{n_x}} \quad (5.5)$$

(nahezu) einer Normalverteilung mit dem Mittelwert $m_u = 0$ und der Streuung $\sigma_u^2 = 1$. Sofern $n_x > 10^2$ ist, spielt dabei die Form $F_P(\gamma_P)$ der Ausgangs-

verteilung nur noch eine untergeordnete Rolle. Es kommt im wesentlichen allein auf ihre beiden statistischen Maßzahlen γ_P und σ_P^2 an. Das gleiche gilt für die Veränderliche

$$v = \frac{\bar{\gamma}_y - \gamma_Q}{\sigma_Q / \sqrt{n_y}} \quad (5.6)$$

mit $m_v = 0$ und $\sigma_v^2 = 1$.

In den letzten beiden Gleichungen wollen wir uns nun eine weitere Vereinfachung erlauben. Strenggenommen sind die Streuungen für die Mittelwerte γ_x bzw. γ_y von den Teilchenzahlen n_x bzw. n_y abhängig. Da wir aber nur geringe Abweichungen Δn_x bzw. Δn_y von den Sollwerten np bzw. nq zulassen wollen, die ein paar Prozent nicht überschreiten, so dürfen wir die strenggenommenen mit n_x bzw. n_y veränderlichen Streuungen durch die festen „mittleren Werte“ ersetzen, also

$$\frac{\sigma_P^2}{n_x} \approx \frac{\sigma_P^2}{np} \quad \text{und} \quad \frac{\sigma_Q^2}{n_y} \approx \frac{\sigma_Q^2}{nq}. \quad (5.7)$$

Damit werden die Streuungen des zweiten Schrittes bei der Herstellung unserer Zufallsmischung unabhängig vom Ergebnis ($n_x; n_y$) des ersten, dem Zufallsprozeß, und unabhängig voneinander. Wir vernachlässigen also die geringe, zwischen den Ergebnissen des ersten und zweiten Schrittes und ebenso die zwischen den Streuungen des zweiten Schrittes allein bestehende Korrelation. Der damit verbundene Fehler fällt gegenüber den Unsicherheiten gar nicht ins Gewicht, mit denen die Grundwerte σ_P^2 und σ_Q^2 behaftet sind, wenn man sie etwa durch Auswertung einer Sieb- oder Sedimentanalyse bestimmt.

Gestalten wir schließlich X/P aus (4.1) mit Hilfe der im vorausgehenden erklärten dimensionslosen Veränderlichen ($\xi; \eta$) und ($u; v$) um, so kommt zunächst ohne jede Vernachlässigung

$$\frac{X}{P} = \frac{\gamma \left[1 + q \frac{\xi}{\sqrt{npq}} \right] \left[1 + \sqrt{q} \frac{\sigma_P}{\gamma_P} \frac{u}{\sqrt{npq}} \right]}{p\gamma_P \left[1 + q \frac{\xi}{\sqrt{npq}} \right] \left[1 + \sqrt{q} \frac{\sigma_P}{\gamma_P} \frac{u}{\sqrt{npq}} \right] + \dots}. \quad (5.8)$$

Durch die Punkte ... im Nenner wird ein zweiter Summand angedeutet, der aus dem ersten hervorgeht, wenn man P, p, ξ, u durch Q, q, η, v ersetzt. Aus der letzten Gleichung findet man (bis auf Größen erster Ordnung richtig) für die dimensionslose Kennzahl Ξ der Schwankung

$$\Xi = \frac{X - P}{P} = \frac{1}{\sqrt{npq}} \frac{q\gamma_Q}{\gamma} \left[q\xi - p\eta + \sqrt{q} \frac{\sigma_P}{\gamma_P} u - \sqrt{p} \frac{\sigma_Q}{\gamma_Q} v \right]. \quad (5.9)$$

Die normierten Veränderlichen $\xi; \eta; u$ und v mit dem Mittelwert 0 und der Streuung 1 sind mit rund 95 % Wahrscheinlichkeit alle dem Betrage nach kleiner als 2. Man übersieht in (5.8) also leicht, für welche Teilchenzahlen n die Näherung erster Ordnung unzulässig wird. Es müssen die in den Klammern [...] neben 1 stehenden Ausdrücke alle klein gegen 1 bleiben, so daß man

ihre Quadrate und Produkte vernachlässigen kann. Das läßt sich durch genügend große Teilchenzahlen n der Probe stets erreichen.

Wegen (5.4) wird die Klammer $[]$ der letzten Gleichung (5.9) zu

$$[] = \xi + \left(\sqrt{q} \frac{\sigma_P}{\gamma_P}\right) u - \left(\sqrt{p} \frac{\sigma_Q}{\gamma_Q}\right) v. \quad (5.10)$$

Da die normierten Veränderlichen ξ , u und v unabhängig voneinander je einer Normalverteilung mit dem Mittelwert 0 und der Streuung 1 genügen, so ist der Klammerausdruck als lineare Funktion von ξ , u und v ebenfalls normal verteilt mit der Streuung

$$\sigma_{[]}^2 = 1 + q \left(\frac{\sigma_P}{\gamma_P}\right)^2 + p \left(\frac{\sigma_Q}{\gamma_Q}\right)^2. \quad (5.11)$$

Die Streuung der Ξ -Werte wird damit schließlich

$$\sigma_{\Xi}^2 = \text{Str} \left\{ \frac{X - P}{P} \right\} = \frac{1}{n} \frac{q}{p} \left(\frac{\gamma_Q}{\gamma}\right)^2 \left[1 + q \left(\frac{\sigma_P}{\gamma_P}\right)^2 + p \left(\frac{\sigma_Q}{\gamma_Q}\right)^2 \right]. \quad (5.12)$$

Für $H = (Y - Q)/Q$ findet man auf gleiche Weise

$$\sigma_H^2 = \text{Str} \left\{ \frac{Y - Q}{Q} \right\} = \frac{1}{n} \frac{p}{q} \left(\frac{\gamma_P}{\gamma}\right)^2 \left[1 + q \left(\frac{\sigma_P}{\gamma_P}\right)^2 + p \left(\frac{\sigma_Q}{\gamma_Q}\right)^2 \right]. \quad (5.13)$$

Beide Streuungen hängen von den Teilchenhäufigkeiten (p , q) in der Mischung und den statistischen Kennzahlen (σ_P/γ_P) und (σ_Q/γ_Q) für die Ausgangsverteilungen $F_P(\gamma_P)$ und $F_Q(\gamma_Q)$ der Elementargewichte γ_P und γ_Q ab. Mit wachsender Anzahl n der Teilchen in der Stichprobe gehen die Streuungen wie $1/n$ gegen 0.

Sind insbesondere beide Standardabweichungen σ_P und σ_Q „klein“ im Vergleich zu den zugeordneten Mittelwerten γ_P und γ_Q , so vereinfacht sich die $[]$ -Klammer in (5.12) und (5.13) zu 1. Solange etwa

$$\frac{\sigma_P}{\gamma_P} < \frac{1}{4} \quad \text{und} \quad \frac{\sigma_Q}{\gamma_Q} < \frac{1}{4} \quad (5.14)$$

bleibt, übersteigt der Fehler bei der Berechnung der Standardabweichungen σ_{Ξ} und σ_H kaum 3%, wenn man von der in der Einführung angedeuteten Vereinfachung $\sigma_P \approx 0$ und $\sigma_Q \approx 0$ Gebrauch macht und die Mischungskomponenten (P) und (Q) ohne Rücksicht auf die Streuung der Teilchengewichte γ einfach durch die Mittelwerte γ_P und γ_Q kennzeichnet. Dieser Fehler überträgt sich zwar auf die (im folgenden näher erläuterten) Konfidenzbereiche, ist aber für die praktische Verwendung der Ergebnisse völlig belanglos. Die früher hergeleitete vereinfachte Theorie gilt demnach in einem beachtenswert weiten Bereich. Sind nämlich die Teilchengewichte γ jeder einzelnen Komponente nahezu normal um den zugehörigen Mittelwert γ verteilt, so wird das zulässige Verhältnis $\gamma_{\min}/\gamma_{\max}$ des kleinsten zum größten Teilchengewichts von der Größenordnung $(\gamma - 3\sigma)/(\gamma + 3\sigma) \approx 1:7$.

6. Der statistische Test

Da nach (3. 7) die Teilchenhäufigkeiten ($p; q$) durch die Gewichtshäufigkeiten ($P; Q$) und die mittleren Elementargewichte γ_P und γ_Q bestimmt sind, so kann die „Prüfung einer Mischung auf Gleichmäßigkeit“ grundsätzlich folgendermaßen vor sich gehen: Man berechnet aus den bei der Herstellung der Mischung eingehaltenen relativen Gewichtsanteilen ($P; Q$) und den bekannten statistischen Maßzahlen ($\gamma_P; \sigma_P^2$) und ($\gamma_Q; \sigma_Q^2$) der Verteilungen aus (5. 12) und (5. 13) die Standardabweichungen σ_Ξ und σ_H für $(X - P)/P$ und $(Y - Q)/Q$.

Legt man für Annahme oder Ablehnung der zu testenden statistischen Hypothese „es ist gut gemischt“ die Irrtumswahrscheinlichkeit $1 - W = J$

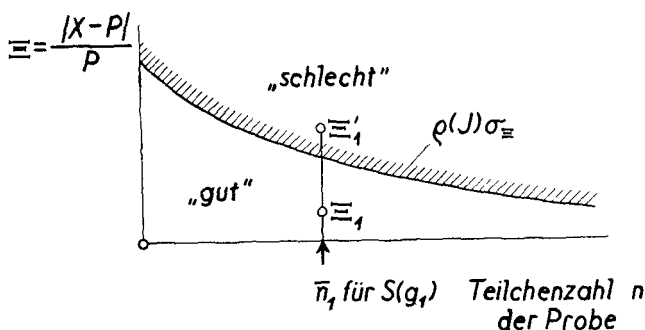


Abb. 4. Der Zufallsbereich für die relative Schwankung $\Xi = |X - P|/P$ der „Gewichtshäufigkeit“ X bei gegebener Irrtumswahrscheinlichkeit J

zugrunde, so sind damit die Bereiche für Ξ und H nach Abb. 4 festgelegt. Für die bei technischen Fragestellungen oft ausreichende Irrtumswahrscheinlichkeit $J = 0,05$ ist der Bereich angenähert durch 2σ gegeben. Allgemein muß

$$\frac{|X - P|}{P} < \varrho(J)\sigma_\Xi \quad \text{und} \quad \frac{|Y - Q|}{Q} < \varrho(J)\sigma_H \quad (6.1)$$

sein, wobei sich der Faktor $\varrho(J)$ mit Hilfe geeigneter Zahlentafeln für die Normalverteilung aus der Gleichung

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\varrho}^{+\varrho} e^{-\frac{1}{2}t^2} dt = 1 - J = W \quad (6.2)$$

bestimmt. Liegt der Stichprobenpunkt Ξ für die Teilchenzahl $n_1 = n_1$ bei Ξ_1 , so lautet das Urteil „gut“, liegt Ξ bei Ξ'_1 , so lautet das Urteil „schlecht gemischt“.

Für praktische Zwecke wird man natürlich in beiden Achsenrichtungen logarithmische Maßstäbe nach Abb. 5 verwenden. Außerdem wird man die Gebiete für Annahme und Ablehnung der statistischen Hypothese nicht so unvermittelt ineinander übergehen lassen. Man trennt sie zweckmäßig durch einen Streifen, in dem keine Entscheidung gefällt, sondern eine weitere Probe

entnommen wird. Die Grenzlinien für diesen Streifen kann man etwa für die Irrtumswahrscheinlichkeiten $J_1 = 0,05$ und $J_2 = 0,001$ durch $q_1 = 1,96$ und $q_2 = 3,29$ festlegen.

Zur Prüfung entnimmt man der Mischung an verschiedenen Stellen Proben $S_1 (n_1)$, $S_2 (n_2)$, ..., $S_\nu (n_\nu)$, ... und bestimmt für jede Probe die Teilchenzahl n_ν und die Gewichtsanteile X_ν und Y_ν bzw. die relativen Abweichungen $|X_\nu - P|/P$ und $|Y_\nu - Q|/Q$. Liegen alle Stichprobenpunkte innerhalb der Zufallsbereiche

$$\frac{|X - P|}{P} < q(J_1)\sigma_{\Xi} \quad \text{und} \quad \frac{|Y - Q|}{Q} < q(J_1)\sigma_{II},$$

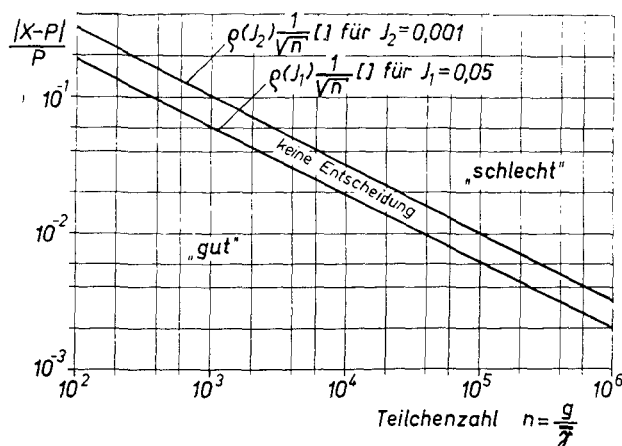


Abb. 5. Wie Abb. 4. Die ganze Stichprobenebene wird in drei Bereiche aufgeteilt, in denen die zu testende statistische Hypothese „es ist gut gemischt“ entweder angenommen, nicht entschieden oder verworfen wird. (Für die Zeichnung wurde der aus (5. 12) hervorgehende Faktor $[] = \sqrt{q/p} (\gamma_0/\gamma) \sqrt{1 + q(\sigma_p/\tilde{\gamma}_p)^2 + p(\sigma_0/\tilde{\gamma}_0)^2}$ gleich 1 gesetzt)

so wird die Hypothese „es ist gut gemischt“ angenommen, andernfalls wird entweder keine Entscheidung gefällt, oder sie wird verworfen.

Das eben beschriebene Verfahren ist nun im Hinblick auf praktische Verwendbarkeit nicht empfehlenswert, da die Auszählung der Teilchen zwar in manchen Sonderfällen möglich, im allgemeinen aber zu mühevoll ist.

7. Praktische Form des Prüfverfahrens

Wir umgehen die Schwierigkeit des Auszählens auf folgende Weise. Es sei g das Gewicht der Probe. Der Sollwert ist bei n Teilchen

$$g = n\gamma. \quad (7.1)$$

Wir berechnen nun die Streuung σ_g^2 der Stichprobengewichte g bei fester Teilchenzahl $n = \text{konst.}$ Da die Rechnung ganz ähnlich wie im Abschnitt 5 verläuft, wollen wir sie nicht in aller Ausführlichkeit wiederholen, sondern nur das Ergebnis nennen. Man findet in erster Näherung, daß die Gewichte g

normal um den Erwartungswert $g = n\gamma$ mit der Standardabweichung σ_g verteilt sind, wobei σ_g^2 durch

$$\sigma_g^2 = n[pq(\gamma_P - \gamma_Q)^2 + p\sigma_P^2 + q\sigma_Q^2] \quad (7.2)$$

gegeben ist.

Bemerkenswert ist wieder der Sonderfall $\sigma_P \approx 0$ und $\sigma_Q \approx 0$. Bei gleichen Mittelwerten $\gamma_P = \gamma_Q$ verschwindet die Gewichtsstreuung vollständig, was auch anschaulich unmittelbar einleuchtend ist. Denn unabhängig von dem Ergebnis (P) oder (Q) unseres Zufallsvorgangs werden für $\gamma_P = \gamma_P = \gamma_Q = \gamma_Q$ bei jedem Einzelschritt Teilchen gleichen Gewichts in die Mischung eingebaut, so daß Proben gleicher Teilchenzahl $n = \text{konst}$ keine Gewichtsschwankungen aufweisen dürfen.

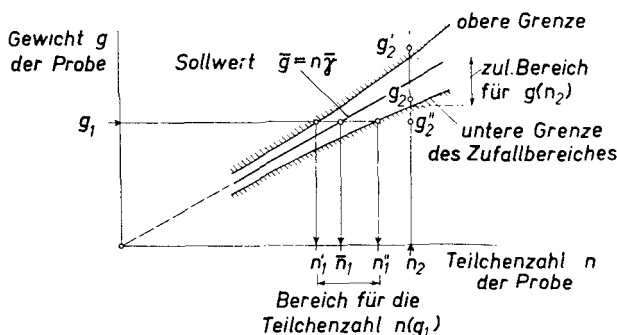


Abb. 6. Der Zufallsbereich für die Schwankung des Gewichts g einer Probe $S(n)$ aus n Teilchen. Einer Probe $S(g)$ vom bekannten Gewicht g entspricht eine Teilchenzahl n mit $n' \leq n \leq n''$

Mit Hilfe von (7.2) können wir bei vorgeschriebener Irrtumswahrscheinlichkeit J über der Teilchenzahl n zu der Geraden $g = n\gamma$ der Erwartungswerte noch die den Zufallsbereich begrenzenden Linien

$$g = g \pm \varrho(J) \sigma_g = n\gamma \pm \sqrt{n} \varrho(J) \cdot \text{konst} \quad (7.3)$$

einzeichnen, wie es in Abb. 6 geschehen ist. Das Gewicht g einer Stichprobe muß bei „guter Mischung“ für gegebene Teilchenzahl n mit der zugrunde gelegten Wahrscheinlichkeit $W = 1 - J$ jedenfalls in dem abgegrenzten Zufallsstreifen liegen. Haben wir umgekehrt eine Probe $S(g)$ entnommen und bestimmen ihr Gewicht g , so liegt bei „guter Mischung“ ihre Teilchenzahl n zwischen den Grenzwerten n' und n'' , wobei n' der oberen und n'' der unteren Konfidenzgrenzlinie entspricht. Die Probe enthält also mindestens n' und höchstens n'' Teilchen. Wir ordnen ihr die „mittlere“ Teilchenzahl n zu. Damit haben wir das mühevoll Auszählen der Teilchen umgangen. Von jetzt ab läuft das Verfahren genau so weiter, wie es vorhin beschrieben wurde. Man bestimmt die Gewichte g_x und g_y der Komponenten in der Probe, berechnet daraus $X = g_x/g$ und $Y = g_y/g$ bzw. $|X - P|/P$ und $|Y - Q|/Q$ und prüft, ob die Abweichungen der „Annahmebedingung“ genügen.

8. Ein Einwand

Mit einem Einwand müssen wir uns noch kurz auseinandersetzen. Daß wir der Probe $S(g)$ vom Gewicht g einfach die Teilchenzahl $n = n$ zuordnen, ist strenggenommen unzulässig. Die Frage ist, ob dieser Fehler zu falschen Entscheidungen führen kann. Betrachten wir dazu Abb. 7, die einen Ausschnitt aus Abb. 4 darstellt. Die wahre, nicht bekannte Teilchenzahl der Probe sei n^{**} ; der Stichprobenpunkt für die beobachtete Schwankung $\bar{X} = |X - P|/P$ \bar{X}_1 liegt „in der Höhe“ \bar{X}_1 . Würden wir der Probe $S(g_1)$ nach Abb. 6 eine Teilchenzahl n zuordnen, welche in Abb. 7 im Bereich $n'_1 < n < n^*$ liegt, so fällt der Meßpunkt \bar{X}_1 auf die Gutseite und die Entscheidung lautet „gut gemischt“; wählen wir jedoch n im Bereich $n^* < n < n''_1$, so genügt die Mischung

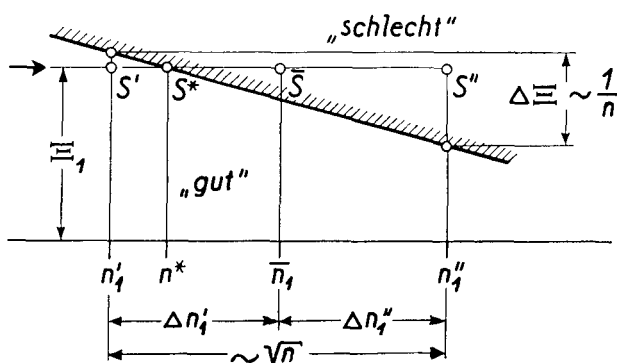


Abb. 7. Zur Fehlerbetrachtung des Abschnitts S

nicht. Wir kämen in der Tat damit zu zwei sich widersprechenden Urteilen. Der geschilderte Fall kann aber in dieser krassen Form praktisch nicht eintreten. Das übersieht man folgendermaßen. Da sich der Konfidenzstreifen in Abb. 6 mit wachsendem n verhältnismäßig zu $1/\sqrt{n}$ verbreitert, so weist man leicht nach, daß die möglichen Unterschiede $\Delta n'$ bzw. $\Delta n''$ zwischen den äußersten Teilchenzahlen n' bzw. n'' und der mittleren Anzahl n in erster Näherung ebenfalls mit $1/\sqrt{n}$ anwachsen. Es ist also (abgesehen von Konstanten, auf die es in diesem Zusammenhang nicht ankommt)

$$\Delta n \sim 1/\sqrt{n}.$$

Der Zufallsbereich für \bar{X} der Abb. 7 verengt sich bei wachsender Teilchenzahl mit $1/\sqrt{n}$. Zu einer Änderung $\Delta n \sim 1/\sqrt{n}$ gehört also eine Änderung $\Delta \bar{X}$, die wegen

$$\Delta \bar{X} \sim \frac{1}{n^{3/2}} \Delta n \sim \frac{1}{n}$$

verhältnismäßig zu $1/n$ und damit vernachlässigbar klein ist. In Wirklichkeit ist also die Änderung in der Breite des Zufallsbereichs der Abb. 7 in dem schmalen, praktisch allein in Betracht kommenden Bereich $n' = n - c/\sqrt{n}$

$\leq n < n + c \sqrt{n} = n''$ so gering, daß die Einbuße an Testschärfe bzw. an Erkenntnis, die mit der „unbestimmten“ nur geschätzten Teilchenzahl notwendig verbunden ist, gar nicht ins Gewicht fällt.

9. Die Ermittlung der Verteilungsfunktion $F(\gamma)$ aus Versuchen

Um den Gütegrad einer Mischung beurteilen zu können, muß man nach den vorstehenden Ergebnissen den Verlauf der kennzeichnenden Verteilungskurven $F_P(\gamma_P)$ und $F_Q(\gamma_Q)$ für die Teilchengewichte γ_P und γ_Q oder wenigstens die Mittelwerte $\bar{\gamma}_P, \bar{\gamma}_Q$ und die Streuungen σ_P^2, σ_Q^2 dieser Verteilungen kennen. Eine Bestimmung dieser statistischen Maßzahlen ist bei körnigen (nicht zu fein zerkleinerten) Stoffen unmittelbar durch Auszählen einer genügend großen Teilchenzahl N möglich, die man nach dem Gewicht γ ordnet. Liegt die

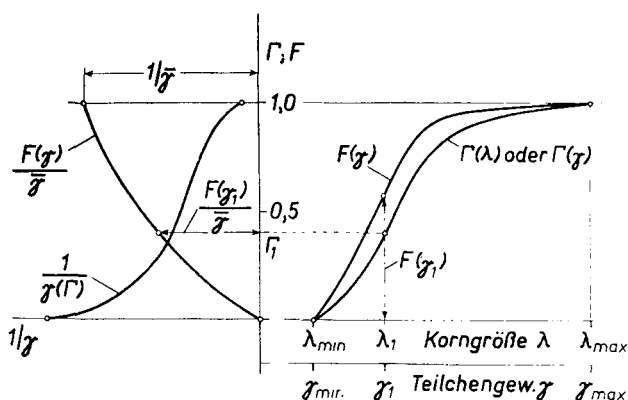


Abb. 8. Zur Bestimmung des mittleren Teilchengewichts $\bar{\gamma}$ (bezüglich der Teilchenzahl) und der Verteilungsfunktion $F(\gamma)$ aus einer Siebanalyse $\Gamma(\lambda)$. [Man hat sich auf der waagerechten Achse entweder bei λ eine gleichmäßige Teilung und bei γ eine Funktionsteilung, oder umgekehrt bei γ eine gleichmäßige und bei λ eine Funktionsteilung vorzustellen]

Summenlinie $F(\gamma)$ für die Verteilung der Gewichte γ gezeichnet vor, so berechnet man das mittlere Teilchengewicht $\bar{\gamma}$ und die Streuung σ^2 für jede Komponente zweckmäßig durch die (Stieltjes-) Integrale (2.1) und (2.2).

Man vermeidet so das zur Ableitung der Häufigkeitskurve $f(\gamma) = dF/d\gamma$ notwendige numerische oder zeichnerische Differenzieren.

Ist die unmittelbare Auszählung der Teilchen nicht möglich, so muß man auf die Ergebnisse einer Sieb- oder Sedimentationsanalyse zurückgreifen. Diese Verfahren geben normalerweise zunächst die Summenlinien $\Gamma(\lambda)$ für die relativen Gewichtsanteile $\Gamma = G/G^*$ über der „Korngröße“ λ . Die für unsere Erörterungen notwendige Summenlinie $F(\gamma)$ der relativen Teilchenzahl über dem Teilchengewicht γ findet man daraus auf folgende Weise. Bezeichnet δ das spezifische Gewicht und μ einen gegebenenfalls von λ abhängigen „Formfaktor“, so ist das Teilchengewicht $\gamma = \delta \mu(\lambda) \lambda^3$. Die Summenlinie $\Gamma(\lambda)$ läßt sich damit leicht auf die Form $\Gamma(\gamma)$ umrechnen oder umzeichnen, Abb. 8. Im Bereich $d\gamma$ liegen dN Teilchen vom Einzelgewicht γ mit dem Gesamtgewicht

$dG = \gamma dN = G^* d\Gamma$. Ist die Gesamtzahl der Teilchen N^* und ihr Gesamtgewicht $G^* = N^* \gamma$, so wird $dF(\gamma) = dN/N^* = (\gamma/\gamma) d\Gamma$ oder

$$F(\gamma) = \gamma \int_{\gamma=0}^{\gamma} \frac{1}{\gamma} d\Gamma(\gamma) = \gamma \int_{\Gamma=0}^{\Gamma} \frac{1}{\gamma(\Gamma)} d\Gamma \quad (9.1)$$

mit

$$\frac{1}{\gamma} = \int_{\Gamma=0}^1 \frac{1}{\gamma(\Gamma)} d\Gamma. \quad (9.2)$$

Das mittlere Teilchengewicht γ bezüglich der Teilchenzahl (d. h. das arithmetische Mittel $\bar{\gamma} = G^*/N^*$) ist demnach gleich dem harmonischen Mittelwert des Teilchengewichts γ bezüglich der Gewichtsprozente $\Gamma = G/G^*$.

Für die Streuung σ^2 findet man aus (2.2) und (9.1) leicht

$$\left(\frac{\sigma}{\gamma}\right)^2 = \int_{\Gamma=0}^1 \left[\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma}} - \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma}} \right]^2 d\Gamma = \int_{\Gamma=0}^1 \left(\frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\gamma}{\gamma} \right) d\Gamma - 2$$

oder mit (9.2)

$$\sigma^2 = \gamma \int_{\Gamma=0}^1 \gamma(\Gamma) d\Gamma - \gamma^2. \quad (9.3)$$

10. Mischung aus drei Stoffen

Es macht keine Mühe, die Untersuchungen der vorausgehenden Abschnitte auf den Fall auszudehnen, daß die Mischung aus drei oder mehr Komponenten (P), (Q), (R), ... besteht. Für eine Dreistoffmischung wollen wir die Ergebnisse noch ausführlich angeben. Die Gewichtsanteile seien P, Q, R und die Teilchenhäufigkeiten p, q, r mit

$$P + Q + R = 1 \quad \text{und} \quad p + q + r = 1. \quad (10.1)$$

Das mittlere Teilchengewicht wird jetzt entsprechend zu (3.5)

$$\gamma = p\gamma_P + q\gamma_Q + r\gamma_R. \quad (10.2)$$

Die Berechnung der Schwankungsbereiche bei fester Teilchenzahl n der Stichproben $S(n)$ führt mit den im Abschnitt 5 eingeführten Vernachlässigungen in erster Näherung zu den nachstehend genannten Formeln. Man hat dabei nur zu berücksichtigen, daß die zur Streuung 1 normierten Unterschiede der „Teilchenzahlen“ der Probe, nämlich die Ausdrücke

$$\xi = \frac{n_x - np}{\sqrt{np(1-p)}} = -\frac{x-p}{\sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}}, \quad \eta = \dots, \quad \zeta = \dots, \quad (10.3)$$

welche den früher mit (5.2) und (5.3) eingeführten Veränderlichen entsprechen, nicht unabhängig voneinander sind. Wegen

$$\sqrt{p(1-p)} \xi + \sqrt{q(1-q)} \eta + \sqrt{r(1-r)} \zeta = 0$$

sind sie durch die Streumatrix

$$\frac{1}{n} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{\frac{pq}{(1-p)(1-q)}} & -\sqrt{\frac{pr}{(1-p)(1-r)}} \\ -\sqrt{\frac{qp}{(1-q)(1-p)}} & 1 & -\sqrt{\frac{qr}{(1-q)(1-r)}} \\ -\sqrt{\frac{rp}{(1-r)(1-p)}} & -\sqrt{\frac{rq}{(1-r)(1-q)}} & 1 \end{pmatrix} \quad (10.4)$$

korrelativ miteinander verknüpft¹⁾.

Um z. B. die Schwankung der Probengewichte g zu berechnen, schreiben wir ähnlich wie in (5. 9) $\Delta g = g - \bar{g}$ in erster Näherung als lineare Funktion der durch (10. 3), (5. 5), (5. 6) und (10. 5) erklärten Veränderlichen ξ , η , ζ und u , v , w . Dabei ist

$$w = \frac{\gamma_z - \gamma_R}{\sigma_R / \sqrt{n_z}} \approx \frac{\gamma_z - \gamma_R}{\sigma_R / \sqrt{n r}}. \quad (10.5)$$

Man findet leicht

$$\Delta g = \sqrt{n} \left[\sqrt{p(1-p)} \gamma_P \xi + \sqrt{q(1-q)} \gamma_Q \eta + \sqrt{r(1-r)} \gamma_R \zeta + \sqrt{p} \sigma_P u + \sqrt{q} \sigma_Q v + \sqrt{r} \sigma_R w \right].$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf die korrelative Verknüpfung der ξ , η , ζ die Streuung der Probengewichte g zu

$$\text{Str}\{g\} = \sigma_g^2 = n \left[p(\gamma_P^2 + \sigma_P^2) + q(\gamma_Q^2 + \sigma_Q^2) + r(\gamma_R^2 + \sigma_R^2) - \gamma^2 \right]. \quad (10.6)$$

Die Streuung der Gewichtsanteile g_x , g_y , g_z wird

$$\text{Str}\{g_x\} = \sigma_{g_x}^2 = n p [(1-p)\gamma_P^2 + \sigma_P^2]; \dots \text{ u. z.} \quad (10.7)$$

11. Die Streumatrix \mathfrak{S}

Bei der Festlegung der Zufallsbereiche, etwa für die Abweichungen ΔX , ΔY , ΔZ der Gewichtsanteile X , Y , Z von den Sollwerten P , Q , R brauchen wir die für die Veränderlichen ΔX , ΔY , ΔZ geltende Streumatrix \mathfrak{S} .

Aus

$$X = \frac{n_x \gamma_x}{n_x \gamma_x + n_y \gamma_y + n_z \gamma_z} = \frac{p \gamma_P \left[1 + \sqrt{\frac{1-p}{n p}} \xi \right] \left[1 + \frac{1}{\sqrt{n p}} \frac{\sigma_P}{\gamma_P} u \right]}{p \gamma_P \left[1 + \sqrt{\frac{1-p}{n p}} \xi \right] \left[1 + \frac{1}{\sqrt{n p}} \frac{\sigma_P}{\gamma_P} u \right] + \dots + \dots} \quad (11.1)$$

¹⁾ Man vgl. z. B. H. Cramér, *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton 1946, S. 318.

folgt in erster Näherung für genügend große Teilchenzahlen n der Probe

$$\begin{aligned} \Delta X = \frac{1}{\sqrt{n}} \gamma \{ & (1-P) [\sqrt{p}(1-p)\gamma_P\xi + \sqrt{p}\sigma_P u] \\ & - P [\sqrt{q}(1-q)\gamma_Q\eta + \sqrt{q}\sigma_Q v] \\ & - P [\sqrt{r}(1-r)\gamma_R\zeta + \sqrt{r}\sigma_R w] \}. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Entsprechend gilt für ΔY

$$\begin{aligned} \Delta Y = \frac{1}{\sqrt{n}} \gamma \{ & (1-Q) [\sqrt{q}(1-q)\gamma_Q\eta + \sqrt{q}\sigma_Q v] \\ & - Q [\sqrt{r}(1-r)\gamma_R\zeta + \sqrt{r}\sigma_R w] \\ & - Q [\sqrt{p}(1-p)\gamma_P\xi + \sqrt{p}\sigma_P u] \}. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Da nun alle hier eingehenden Veränderlichen ξ , η , ζ und u , v , w normal verteilt sind, gilt das gleiche auch für ΔX und ΔY . Bei der Berechnung der Komponenten σ_{ik} der zugeordneten Streumatrix \mathfrak{S} haben wir die nach (10.4) zwischen ξ , η , ζ bestehende Korrelation zu berücksichtigen. Dann finden wir nach längerer Rechnung schließlich

$$\begin{aligned} \text{Str}\{\Delta X\} = \sigma_{\Delta X \Delta X} &= \frac{1}{n} \sigma_{11} \\ &= \frac{P^2}{n\gamma^2} \left\{ \left(\frac{q\gamma_Q + r\gamma_R}{p\gamma_P} \right)^2 p(\gamma_P^2 + \sigma_P^2) + q(\gamma_Q^2 + \sigma_Q^2) + r(\gamma_R^2 + \sigma_R^2) \right\} \end{aligned} \quad (11.4)$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_{\Delta X \Delta Y} &= \frac{1}{n} \sigma_{12} \\ &= \frac{PQ}{n\gamma^2} \left\{ \begin{aligned} & p(\gamma_P^2 + \sigma_P^2) + q(\gamma_Q^2 + \sigma_Q^2) + r(\gamma_R^2 + \sigma_R^2) \\ & - \gamma\gamma_P \left(1 + \frac{\sigma_P^2}{\gamma_P^2} \right) - \gamma\gamma_Q \left(1 + \frac{\sigma_Q^2}{\gamma_Q^2} \right) \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (11.5)$$

Die übrigen Komponenten gehen daraus durch zyklische Vertauschung hervor. Für die weitere Rechnung führen wir abkürzend die Ausdrücke

$$\begin{aligned} A &= \frac{\gamma_P}{\gamma} \left[1 + \left(\frac{\sigma_P}{\gamma_P} \right)^2 \right], \\ B &= \frac{\gamma_Q}{\gamma} \left[1 + \left(\frac{\sigma_Q}{\gamma_Q} \right)^2 \right], \\ C &= \frac{\gamma_R}{\gamma} \left[1 + \left(\frac{\sigma_R}{\gamma_R} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (11.6)$$

und

$$\begin{aligned} T &= p \left(\frac{\gamma_P}{\gamma} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\sigma_P}{\gamma_P} \right)^2 \right] + q \left(\frac{\gamma_Q}{\gamma} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\sigma_Q}{\gamma_Q} \right)^2 \right] + r \left(\frac{\gamma_R}{\gamma} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\sigma_R}{\gamma_R} \right)^2 \right] \\ &= PA + QB + RC \end{aligned} \quad (11.7)$$

ein. Dann läßt sich die Streumatrix

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (11.8)$$

in der Gestalt

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} P^2 \left[T - (A+A) + \frac{A}{P} \right] & PQ [T - (A+B)] & PR [T - (A+C)] \\ QP [T - (B+A)] & Q^2 \left[T - (B+B) + \frac{B}{Q} \right] & QR [T - (B+C)] \\ RP [T - (C+A)] & RQ [T - (C+B)] & R^2 \left[T - (C+C) + \frac{C}{R} \right] \end{pmatrix} \quad (11.9)$$

schreiben. Wir halten fest, daß sämtliche Streuungskomponenten $\sigma_{\Delta X \Delta X}, \dots$ verhältnismäßig zu $1/n$ sind, und daß alle Komponenten σ_{ik} von n unabhängig werden. Für die weitere Rechnung setzen wir vorübergehend einfach $n = 1$.

Wir bezeichnen die Determinante der Streumatrix (abgesehen von dem Faktor $1/n$) mit S ,

$$S = PQR \begin{vmatrix} P(T - 2A) + A & P(T - A - B) & P(T - A - C) \\ Q(T - B - A) & Q(T - 2B) + B & Q(T - B - C) \\ R(T - C - A) & R(T - C - B) & R(T - 2C) + C \end{vmatrix}. \quad (11.10)$$

Da die streuenden Veränderlichen $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ wegen $X + Y + Z = 1$ der Beziehung $\Delta X + \Delta Y + \Delta Z = 0$ genügen, also stets einer Ebene angehören, so muß die Determinante S verschwinden. Daß $S = 0$ ist, übersieht man sofort, wenn man zu den Elementen der ersten Zeile die der zweiten und dritten Zeile addiert. Dann lauten in der umgeformten Determinante alle Elemente der ersten Zeile wegen $P + Q + R = 1$ übereinstimmend

$$T - (PA + QB + RC).$$

Nach (11. 7) verschwindet dieser Ausdruck, so daß damit in der Tat auch $S = 0$ ist.

12. Der Zufallsbereich $E(n; \mathfrak{S}; J)$

Zur Festlegung der Zufallsbereiche haben wir die der Streumatrix zugeordneten Hauptstreuungen σ_0, σ_1 und σ_2 zu bestimmen. Diese Hauptstreuungen stehen aufeinander senkrecht und sind voneinander unabhängig. Wir finden sie durch Lösung der in λ kubischen Hauptachsengleichung

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} - \lambda & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \lambda & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (12.1)$$

Da die Determinante S der Streumatrix verschwindet, so ist $\lambda = \lambda_0 = 0$ eine Lösung. Die andern zwei $\lambda_{1,2}$ genügen der in λ quadratischen Gleichung

$$\lambda^2 - 2\lambda \left[\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{2} \right]_1 + [\Sigma_{11} + \Sigma_{22} + \Sigma_{33}]_0 = 0, \quad (12.2)$$

wobei Σ_{ii} die den Elementen σ_{ii} in der Determinante S zugeordneten Adjunkten darstellen. Für die Faktoren $[\]_1$ und $[\]_0$ findet man nach längerer Rechnung die Ausdrücke

$$\gamma^2 [\]_1 = p(\gamma_P^2 + \sigma_P^2)(\Phi - P) + q(\gamma_Q^2 + \sigma_Q^2)(\Phi - Q) + r(\gamma_R^2 + \sigma_R^2)(\Phi - R) \quad (12.3)$$

mit

$$\Phi = 1 - (PQ + QR + RP)$$

und

$$[\]_0 = 3PQR \frac{\gamma_P \gamma_Q \gamma_R}{\gamma^3} \left\{ p \left(1 + \frac{\sigma_Q^2}{\gamma_Q^2} \right) \left(1 + \frac{\sigma_R^2}{\gamma_R^2} \right) + q(\)(\) + r(\)(\) \right\}. \quad (12.4)$$

Durch Umrechnung der Streumatrix (11.9) auf die Hauptstreuungen σ_1 und σ_2 nimmt sie die Gestalt

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12.5)$$

an. Die ihr dann zugeordnete Hauptachsengleichung lautet

$$(\sigma_1^2 - \lambda_1)(\sigma_2^2 - \lambda_2) = 0, \quad (12.6)$$

so daß

$$\sqrt{\lambda_1} = \sigma_1 \quad \text{und} \quad \sqrt{\lambda_2} = \sigma_2 \quad (12.7)$$

die Hauptstreuungen darstellen. Den Werten σ_1 und σ_2 wollen wir nach Abb. 9 in der Stichprobenebene

$$X + Y + Z = 1$$

$$\text{oder } \Delta X + \Delta Y + \Delta Z = 0 \quad (12.8)$$

die Einheitsvektoren e_1 und e_2 zuordnen.

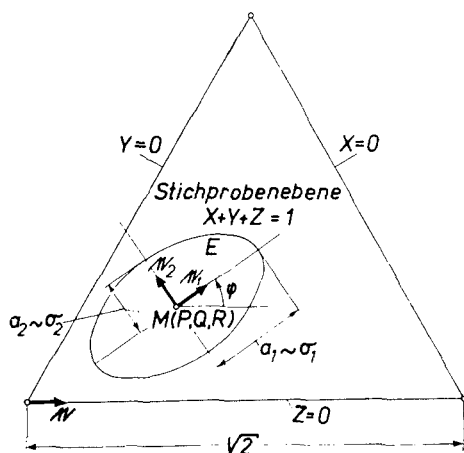


Abb. 9. Die Stichprobenebene $X + Y + Z = 1$ mit dem elliptischen Zufallsbereich $E(n, \mathfrak{S}, J)$ um den Mittelpunkt $M(P, Q, R)$

Die Richtungswerte $(\alpha_1; \beta_1; \gamma_1)$ und $(\alpha_2; \beta_2; \gamma_2)$ dieser Vektoren lassen sich bei bekannten Werten $\lambda_{1,2}$ mit den Hilfsmitteln der analytischen Geometrie¹⁾ leicht bestimmen, was hier nicht näher ausgeführt werden soll. Für das Folgende setzen wir e_1 und e_2 ebenfalls als bekannt voraus.

¹⁾ Man vgl. z. B. Salmon-Fiedler (neu herausgegeben von K. Kommerell), Analytische Geometrie des Raumes I. Leipzig und Berlin 1922, S. 133.

Geben wir weiter die Irrtumswahrscheinlichkeit J vor, so läßt sich aus

$$J = 1 - W = e^{-\frac{1}{2} \varrho^2} \quad (12.9)$$

der Parameter ϱ zu

$$\varrho(J) = \sqrt{-2 \ln J} \quad (12.10)$$

bestimmen. Der Zufallsbereich in der Stichprobenebene für die Gewichtsanteile (X, Y, Z) wird schließlich eine Ellipse E . Diese hat den Mittelpunkt $M(P, Q, R)$ und die nach den Einheitsvektoren e_1 und e_2 orientierten Halbachsen

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\lambda_1} \varrho(J) \quad \text{und} \quad a_2 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\lambda_2} \varrho(J). \quad (12.11)$$

Im Innern dieser Ellipse E liegen bei der zugrunde gelegten Irrtumswahrscheinlichkeit J bei „guter Durchmischung“ der Stoffe $W \cdot 10^2 (\%)$ aller Stichprobenpunkte (X, Y, Z) .

Der so festgelegte elliptische Zufallsbereich wird durch eine Linie konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte begrenzt und ist für die benutzte Irrtumswahrscheinlichkeit $J = \text{konst}$ der kleinste mögliche Bereich. Er umfaßt alle Stichprobenpunkte (X, Y, Z) , denen die größte Wahrscheinlichkeitsdichte zugeordnet ist. Alle Punkte der Stichprobenebene außerhalb E besitzen kleinere Wahrscheinlichkeitsdichte.

Durch die Gleichung (12.11) sind die Halbachsen (a_1, a_2) des Zufallsbereichs E durch drei Faktoren ausgedrückt. Der erste $1/\sqrt{n}$ ist nur von der Teilchenzahl n , also im wesentlichen von der Größe der Probe abhängig. Der zweite Faktor hängt allein von der Streumatrix \mathfrak{S} ab, d. h. im wesentlichen von den Sollwerten P, Q, R und den kennzeichnenden Parametern $\gamma_P/\gamma, \dots$ und $\sigma_P/\gamma_P, \dots$ der Ausgangsverteilungen $F(\gamma)$. Er bleibt bei zyklischer Vertauschung der Komponenten $(P), (Q), (R)$ unverändert, da auch die Lösungen $\lambda_{1,2}$ der quadratischen Gleichung (12.2) dabei fest bleiben. Der dritte Faktor ϱ wird allein durch die benutzte Irrtumswahrscheinlichkeit J bestimmt.

Zweckmäßig teilt man alle Abmessungen in der Stichprobenebene noch durch $\sqrt{2}$. Dann gelangt man zu der bekannten Darstellung der Gewichtsanteile X, Y, Z in einem Dreiecksnetz, wie es bei der Analyse von Dreistoffgemischen allgemein benutzt wird. Dann ist die Seitenlänge des Dreiecks zum Wert 1 normiert und die Halbachsen des Zufallsbereichs haben im Stichprobendreieck die Länge

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{2n}} \sqrt{\lambda_1} \varrho(J) \quad \text{und} \quad b_2 = \frac{1}{\sqrt{2n}} \sqrt{\lambda_2} \varrho(J). \quad (12.12)$$

13. Zusammenfassung

Es wird eine Mischung aus „körnigen“ Stoffen mit den Komponenten $(P), (Q), \dots$ betrachtet. Bei ihrer Entstehung dürfen die Elementargewichte $\gamma_P, \gamma_Q, \dots$ der einzelnen Teilchen von $(P), (Q), \dots$ ganz beliebigen Verteilungsfunktionen $F(\gamma)$ genügen. Die Untersuchungen scheinen deshalb im Hinblick auf die Mikroanalyse solcher Gemische von Bedeutung zu sein, die aus staub-

mehl- oder pulverartig zerkleinerten Stoffen bestehen, bei denen die Voraussetzung einer einheitlichen Korngröße der einzelnen Komponenten auch nicht angenähert zutrifft. Zur Beurteilung der Mischgüte entnimmt man der Mischung Stichproben $S(n)$ aus n Teilchen, deren Gewichtsanteile X, Y, \dots sich zufallsmäßig von den Sollwerten P, Q, \dots in der Gesamtmischung unterscheiden. Die Zufallsbereiche werden für den Fall von zwei bzw. drei Komponenten in der Mischung ausführlich berechnet, und zwar unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Teilchenzahl n der Probe „genügend groß“ ist. „Genügend groß“ heißt in diesem Falle, daß die in die Rechnung eingehenden Verteilungen der Teilchenzahlen und der Mittelwerte [nicht etwa die Ausgangsverteilungen $F(\gamma)$ der Teilchengewichte selbst (!)] durch normale Verteilungen ersetzt werden dürfen.

Es zeigt sich, daß die Zufallsbereiche abhängig sind 1. von der Teilchenzahl n der Probe, 2. von der zugrunde gelegten Irrtumswahrscheinlichkeit J für die statistische Entscheidung und 3. von den kennzeichnenden Parametern der Ausgangsverteilungen $F(\gamma)$, nämlich von den Variationszahlen $\sigma_P, \gamma_P, \dots$ und den Verhältnissen $\gamma_P/\gamma = P/p, \dots$ zwischen den Gewichtshäufigkeiten P, Q, \dots und den Teilchenhäufigkeiten p, q, \dots in der Gesamtmischung.

Die Theorie gibt eine obere Grenze für die Güte einer Mischung, wie sie „zufallsmäßig“ erreichbar ist. Höhere Gleichmäßigkeit ist nur durch zusätzlichen Aufwand erreichbar, etwa durch das Ordnen der Teilchen in Form eines schachbrettartigen Musters oder dergleichen. In solchen Fällen wird man aber nicht mehr von einer „Zufallsmischung“ sprechen.

Die Theorie beantwortet gleichzeitig die Frage, wie groß das Gewicht der „kleinsten“ innerhalb vorgeschriebener Grenzen noch als homogen anzusehenden Stichprobe sein muß. Man hat dann nur die Fragestellung umzukehren, d. h. man muß zu gegebenen zulässigen Toleranzwerten $\Delta P, \Delta Q, \Delta R$ (für die Sollwerte der Gewichtshäufigkeiten) die notwendige Teilchenzahl n und daraus das Gewicht $g = n\gamma$ der Probe bestimmen. Die Lösung findet man leicht, wenn man beachtet, daß sich die linearen Abmessungen aller Zufallsbereiche mit wachsender Teilchenzahl n wie $1/\sqrt{n}$ verengen.

Zur Prüfung der Theorie wurde eine Mischung aus zwei Stoffen hergestellt, welche den in Abb. 10 dargestellten Häufigkeitsfunktionen $f(\gamma)$ genügen. (Da es sich um zwei diskrete Verteilungen handelt, sind die Mittelwerte $\gamma_P = 4,444$ und $\gamma_Q = 1,667$ und die Standardabweichungen $\sigma_P = 1,83$ und $\sigma_Q = 0,94$ nur als Rechengrößen aufzufassen.) Als Gewichtsanteile der Komponenten wurden $P = 0,728$ und $Q = 0,272$ gewählt; die Teilchenhäufigkeiten sind dann¹⁾ einfach $p \approx q \approx 1/2$. Als Zufallsvorgang dienten die Ergebnisse des Roulettespiels der Spielbank in Baden-Baden²⁾. Die Gesamtmischung umfaßte $N = 2 \cdot 10^4$ Teilchen. Aus ihr wurden zunächst 66 Proben zu je $n = 300$ Teilchen gezogen und hinsichtlich ihres Gewichtes g und ihrer Zusammensetzung ($X; Y$) untersucht. Auf Grund der Theorie sollten sich die

¹⁾ Genauer war $p = 0,5014$ und $q = 0,4986$, wie es den $2 \cdot 10^4$ Einzelergebnissen des Roulettespiels entsprach.

²⁾ Die Bank stellte die (monatlich herausgegebenen) „Permanenzen“ mit den Spielergebnissen zur Verfügung, mit deren Hilfe die Zufallsmischung hergestellt wurde.

Gewichte g und die relativen Gewichtsanteile X , Y bzw. die Hilfsgrößen $E = (X - P)/P$ und $H = (Y - Q)/Q$ der Proben nach Geraden verteilen, wenn man sie in einem Wahrscheinlichkeitsnetz aufzeichnet. Die Ergebnisse sind für die Gewichte g in Abb. 11 und für die Abweichungen $\Delta X = X - P$ bzw. E in Abb. 12 enthalten. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch in Anbetracht der kleinen Teilchenzahl

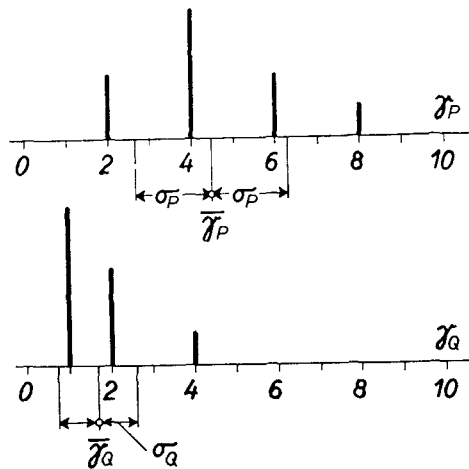


Abb. 10. Die Häufigkeitsverteilungen für die Teilchengewichte γ_P und γ_Q der Mischungskomponenten (P) und (Q) für die in Abb. 11 bis 13 dargestellten Versuchsergebnisse

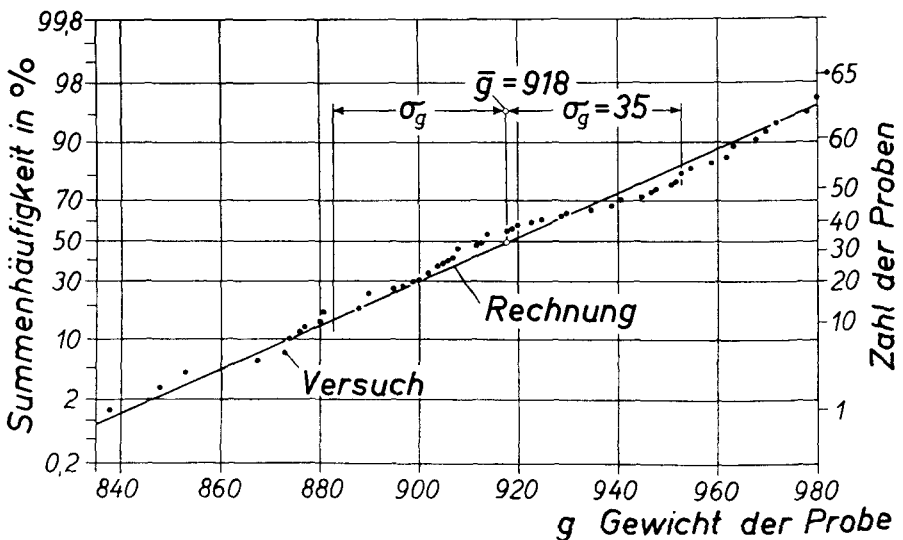


Abb. 11. Die Verteilung der Probengewichte g für 66 Proben mit je $n \approx 300$ Teilchen nach Rechnung (R) und Versuch (V). Es ist $(\bar{g})_R = 917,9$ gegen $(\bar{g})_V = 918,0$ und $(\sigma_g)_R = 34,9$ gegen $(\sigma_g)_V = 35,1$

$n = 300$ in der Probe und der geringen Anzahl von nur 66 Proben durchaus befriedigend.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden schließlich 66 Proben gleichen Gewichts $g = 840$ gezogen, um nachzuprüfen, ob ihre Teilchenzahlen n

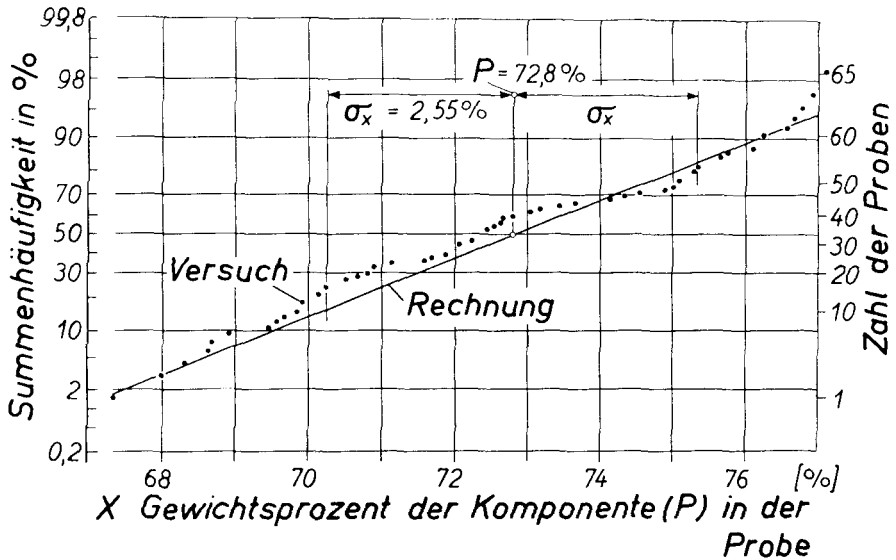


Abb. 12. Die Verteilung der Gewichtsprozentwerte X für 66 Proben mit je $n = 300$ Teilchen nach Rechnung (R) und Versuch (V). Es ist $(\bar{X})_R = P = 0,728$ gegen $(\bar{X})_V = 0,726$ und $(\sigma_X)_R = 0,0255$ gegen $(\sigma_X)_V = 0,0262$

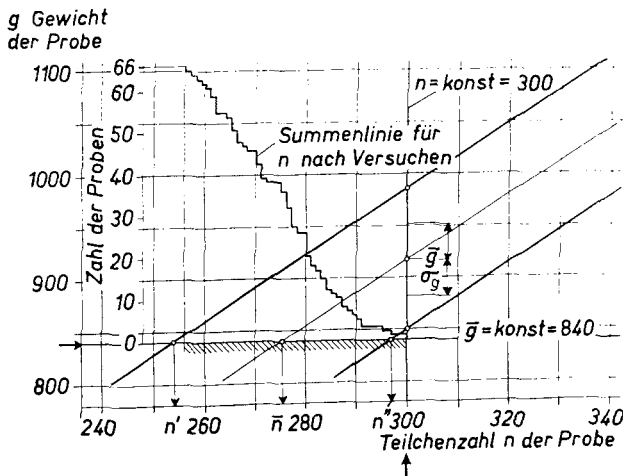


Abb. 13. Die Verteilung der Teilchenzahl n für 66 Proben gleichen Gewichts $g = 840$ nach Rechnung (R) und Versuch (V). Die kleinste Teilchenzahl ist $(n')_R = 254$ gegen $(n')_V = 256$; die mittlere ist $(\bar{n})_R = 275$ gegen $(\bar{n})_V = 275$ und die größte wird $(n'')_R = 297$ gegen $(n'')_V = 300$. Dem dargestellten Zufallsbereich liegt die Irrtumswahrscheinlichkeit $f = 0,05$ zugrunde

zwischen $n' = 254$ und $n'' = 297$ liegen, wie es die Theorie fordert. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung völlig zufriedenstellend, wie aus Abb. 13 hervorgeht. Wie die „von rechts her“ gezeichnete Summenlinie der Teilchenzahlen zeigt, lag von den 66 Probewerten n_1, \dots, n_{66} nur einer außerhalb des geforderten Bereichs bei $n = 300$.

Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, die aus diesen Ergebnissen hervorgeht, ist zunächst nur ein Beweis dafür, daß die Theorie in solchen Fällen anwendbar ist, in denen die innere Struktur der Mischung dem zugrunde gelegten mathematischen Modell entspricht. Die Übereinstimmung beweist nicht, daß das benutzte mathematische Modell die wesentlichen Züge einer Mischung auch dann noch richtig beschreibt, wenn die Mischung auf ganz andere Art zustande gekommen ist. Es ist durchaus denkbar, daß Mischungen, die auf ganz andere Weise, etwa durch ein Mischgerät, erzeugt worden sind, eine von unserer Modellmischung abweichende innere Struktur besitzen. Da diese Frage nur durch Versuche entschieden werden kann, wäre es zweckmäßig, an die bereits im Jahre 1928 von Baule [1] (damals wohl absichtlich nur behelfsmäßig) durchgeführten Versuche anzuknüpfen und sie mit geeigneten Hilfsmitteln und größerem Aufwand wieder aufzunehmen.

Literatur

- [1] B. Baule und A. Benedetti-Pichler, Zur Probenahme aus körnigen Materialien. Zs. für analytische Chemie 74 (1928), S. 442—456.
- [2] U. Graf und H. J. Henning, Mathematisch-statistische Grundlagen bei der Probenahme und Probewertung von Erzen, Metallen und Rückständen. Zs. für Erzbergbau und Metallhüttenwesen V (1952), S. 127—131.
- [3] A. B. Manning, Theory of coal sampling. Fuel XXVIII-3 (1948), S. 49—56.
- [4] K. Stange, Ein Verfahren zur Beurteilung des Gütegrades von Mischungen. Ing.-Arch. 20 (1952), S. 398.
- [5] J. Visman, De monsterneming van heterogene binomiale korrelmengsels, in het bijzonder steenkool. Groningen 1947, 94 S.